

(19) 日本国特許庁 (J P)

(12) 公開特許公報 (A)

(11) 特許出願公開番号
特開2000-254438
(P2000-254438A)

(43) 公開日 平成12年9月19日 (2000.9.19)

(51) Int.Cl. ⁷	識別記号	F I	ターミナル (参考)
B 0 1 D 53/34	Z A B	B 0 1 D 53/34	Z A B B 4 D 0 0 2
53/81	Z A B		1 3 4 C 5 F 0 0 4
53/68			1 3 4 A
// H 0 1 L 21/3065		H 0 1 L 21/302	F

審査請求 未請求 請求項の数13 O L (全 9 頁)

(21) 出願番号 特願平11-67125

(22) 出願日 平成11年3月12日 (1999.3.12)

(71) 出願人 000002004

昭和電工株式会社

東京都港区芝大門1丁目13番9号

(72) 発明者 大平 学

東京都港区芝大門一丁目13番9号 昭和電
工株式会社内

(73) 発明者 鳥巢 純一

神奈川県川崎市川崎区扇町5-1 昭和電
工株式会社川崎工場内

(74) 代理人 10007/517

弁理士 石田 敬 (外4名)

最終頁に続く

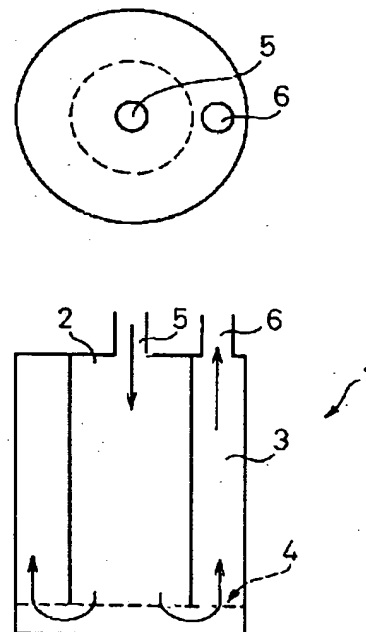
(54) 【発明の名称】 フッ化ハロゲンを含む排ガスの処理方法、処理剤及び処理装置

(57) 【要約】

【課題】 フッ化ハロゲンを含む排ガスを効率よく、かつ発熱による温度上昇や水の生成による処理筒閉塞等の危険がなく処理する。

【解決手段】 フッ化ハロゲンを、はじめにフッ素成分の反応処理剤と接触させて、次にハロゲン成分の反応処理剤と接触させる処理方法及び処理剤と、内筒と外筒の二重筒構造を持つ処理装置の内筒にフッ素成分の反応処理剤を充填し、外筒にハロゲン成分の反応処理剤を充填し、かつフッ化ハロゲンを含む排ガスを内筒に供給し、内筒から外筒の順に流通させた後、外筒から排出することによるフッ化ハロゲンを含む排ガスの処理方法。

図 1



【特許請求の範囲】

【請求項1】 フッ化ハロゲンを、はじめにフッ素成分の反応処理剤と接触させて、次にハロゲン成分の反応処理剤と接触させることを特徴とするフッ化ハロゲンを含む排ガスの処理方法。

【請求項2】 前記のフッ素成分の反応処理剤がアルカリ土類金属の炭酸塩と金属水酸化物とを含むことを特徴とする請求項1記載のフッ化ハロゲンを含む排ガスの処理方法。

【請求項3】 前記のハロゲン成分の反応処理剤がアルカリ金属の炭酸塩及び／または炭酸水素塩を含むことを特徴とする請求項1記載のフッ化ハロゲンを含む排ガスの処理方法。

【請求項4】 内筒と外筒の二重筒構造を持つ処理装置の内筒にフッ素成分の反応処理剤を充填し、外筒にハロゲン成分の反応処理剤を充填し、かつフッ化ハロゲンを含む排ガスを内筒に供給し、内筒から外筒の順に流通させた後、外筒から排出することを特徴とするフッ化ハロゲンを含む排ガスの処理方法。

【請求項5】 アルカリ土類金属の炭酸塩と金属水酸化物を含むことを特徴とする請求項1記載のフッ化ハロゲンを含む排ガスの処理方法に用いるフッ素成分の反応処理剤。

【請求項6】 アルカリ土類金属の炭酸塩が炭酸カルシウム及び／または炭酸マグネシウムであり、金属水酸化物が水酸化カルシウム、水酸化ナトリウム、水酸化カリウム、水酸化アルミニウムから選ばれる1種または2種以上である請求項5記載のフッ素成分の反応処理剤。

【請求項7】 アルカリ土類金属の炭酸塩と金属水酸化物の含有比率が重量比で1:1~99:1である請求項5または6記載のフッ素成分の反応処理剤。

【請求項8】 アルカリ金属の炭酸塩及び／または炭酸水素塩を含むことを特徴とする請求項1記載のフッ化ハロゲンを含む排ガスの処理方法に用いるハロゲン成分の反応処理剤。

【請求項9】 アルカリ金属の炭酸塩が炭酸ナトリウム及び／または炭酸カリウムであり、アルカリ金属の炭酸水素塩が炭酸水素ナトリウム及び／または炭酸水素カリウムである請求項8記載のハロゲン成分の反応処理剤。

【請求項10】 アルカリ金属の炭酸塩及び／または炭酸水素塩の含有率が60重量%以上である請求項8または9記載のハロゲン成分の反応処理剤。

【請求項11】 請求項5~7のいずれかに記載のフッ素成分の反応処理剤と請求項8~10のいずれかに記載のハロゲン成分の反応処理剤からなることを特徴とするフッ化ハロゲンを含む排ガスの処理剤。

【請求項12】 二重筒構造を有し、内筒にフッ素成分の反応処理剤を収容し、外筒にハロゲン成分の反応処理剤を収容し、内筒に排ガスを導入する入口と、内筒から外筒への排ガスの経路と、外筒から処理後の排ガスを排

出する出口とを有することを特徴とするフッ化ハロゲンを含む排ガスの処理装置。

【請求項13】 内筒のフッ素成分処理剤と外筒のハロゲン成分処理剤との充填量比が、体積比で、1:0.5~1:3であることを特徴とする請求項12記載のフッ化ハロゲンを含む排ガスの処理装置。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【発明の属する技術分野】本発明は、フッ化ハロゲンを含む排ガスの処理方法、処理剤及び処理装置に関し、さらに詳細には半導体製造、薄膜トランジスタ液晶表示素子製造等において排出されるフッ化ハロゲンガスを含む排ガスを効率的にかつ安全に処理するフッ化ハロゲンを含む排ガスの処理方法、処理剤及び処理装置に関する。

【0002】

【従来の技術】半導体製造、薄膜トランジスタ液晶表示素子製造等の分野を中心に薄膜形成プロセスが普及し、薄膜形成装置のドライクリーニングガスが多量に使用されている。これらのクリーニングガスの中でも、フッ化ハロゲンガスは、非プラズマ条件で使用できることと地球温暖化効果が無いことから急速に普及している。しかしながら、フッ化ハロゲンガスは毒性と危険性が高いため、排出されるフッ化ハロゲンガスを含む排ガスを無害化する必要があり、以下に示す種々の処理方法が提案されている。

【0003】特開平3-217217号公報では、アルカリと亜硫酸塩又は重亜硫酸塩との混合水溶液で洗浄する湿式処理方法と固形中和剤と固形の亜硫酸塩又は重亜硫酸塩と接触させる乾式処理方法が開示されており、特開平3-229618号公報では、鉄の酸化物と常温で接触させる乾式処理方法と鉄の酸化物と常温で接触させた後、アルカリ剤と接触させる乾式処理方法が開示されている。

【0004】また、特開平4-94723号公報では、固体状アルカリ及び吸着剤と接触させる乾式処理方法が開示されており、特開平6-7637号公報では、ソーダライムに銅(II)化合物を担持させてなる浄化剤と接触させる乾式処理方法が開示されている。

【0005】また、水酸化カルシウム及び水酸化カリウムの混合物と反応させ、固体ハロゲン化物として固定化させる乾式処理方法(特開平8-215538号公報)や水酸化カルシウム、水酸化ナトリウム及び水酸化カリウムの3種の混合物と反応させ、固体ハロゲン化物として固定化させる乾式処理方法(特開平8-215539号公報)が開示されている。

【0006】さらに、特開平9-234336号公報では、酸化銅(II)及び酸化マンガン(IV)を主成分とする金属酸化物にチオ硫酸ナトリウムを添着せしめてなる浄化剤と接触させる乾式処理方法が開示されている。

【0007】

【発明が解決しようとする課題】しかしながら、これらのフッ化ハロゲンガスの処理方法で示された上記湿式処理方法は処理後の廃水処理が必須であり、装置が複雑で大型になるばかりでなく、設備、保守ともに多額の費用を要するという問題があった。一方、乾式処理方法として、ソーダライム（水酸化カルシウムと水酸化ナトリウムの混合物）、水酸化カルシウム、水酸化ナトリウム、水酸化カリウム等の固体アルカリと接触させる乾式処理方法は、処理反応の発熱量が大きく危険性が高いこと、またフッ化ハロゲンとこれらの固体アルカリとの反応で生成する水によって固体アルカリが溶解または潮解して処理剤を充填した処理筒が閉塞する危険性を有すること、さらにこれらの固体アルカリが乾燥した場合には処理能力が大きく低下する等の問題があった。また、亜硫酸塩または重亜硫酸塩や鉄、マンガン、銅の酸化物と接触させる方法は、処理剤の単位体積当たりの処理能力が小さいという問題があった。

【0008】従って、本発明が解決しようとする課題は、処理剤単位体積当たりの処理能力に優れ、発熱量が小さく水の生成による処理筒閉塞の危険性が少なく安全性が高い、さらに処理剤が乾燥した場合に処理能力が低下することのないフッ化ハロゲンを含む排ガスの処理方法、処理剤及び処理装置を提供することである。

【0009】

【課題を解決するための手段】本発明者らは、これらの課題を解決すべく鋭意検討を重ねた結果、アルカリ土類金属の炭酸塩がフッ化ハロゲンのフッ素成分と選択的に、かつ効率的に反応し、しかも反応の際の発熱量が小さく、水が生成しないこと、次いでアルカリ金属炭酸塩によってフッ化ハロゲンとアルカリ土類金属の炭酸塩の反応により遊離するハロゲンを効率的に処理できることを見いだした。

【0010】すなわち、フッ化ハロゲンを含む排ガスを金属化合物により金属フッ化物及び金属ハロゲン化物として固定する乾式処理法において、フッ素成分及びハロゲン成分を同時に反応処理するとその際の発熱量は非常に大きい、フッ素成分とハロゲン成分をそれぞれ別々の反応処理剤と接触させて別々に処理することにより、それぞれの反応処理の際の発熱を抑制でき、かつ反応処理剤単位体積当たりの処理能力が向上することを見いだした。さらに、二重筒構造を有する処理装置の内筒に反応処理の際の発熱量の多いフッ素成分の反応処理剤を充填し、外筒に発熱量の少ないハロゲン成分の反応処理剤を充填してフッ化ハロゲンを含む排ガスを内筒から流通させ、次いで外筒に流通させることにより、発熱による影響を抑え、効率よくかつ安全にフッ化ハロゲンを含む排ガスの処理ができることを見いだし本発明を完成するに至った。

【0011】特開平3-229618号公報では三フッ化塩素を含むガスを第一番目に鉄の酸化物と接触させて

排ガス成分を鉄のフッ化物や塩化物として固定し、次いで、副生物として発生するガス状のフッ化物や塩化物をアルカリ剤で除去する方法が開示されており、また、特開平4-94723号公報では三フッ化塩素を含むガスを固体状アルカリ剤に接触させて、大部分のフッ素、塩素の固定化処理を行った後に、処理しきれないごくわずかの塩素を塩素ガス吸着剤で取り除く方法が開示されている。しかしながら、三フッ化塩素等のフッ化ハロゲンのフッ素成分とハロゲン成分を別々に、それぞれと選択的に反応する反応処理剤により、金属フッ化物、金属ハロゲン化物として固定化する方法は、これまで示されていない全く新しい方法である。すなわち本発明は、以下の(1)～(13)に示す方法を提供するものである。

【0012】(1) フッ化ハロゲンを、はじめにフッ素成分の反応処理剤と接触させて、次にハロゲン成分の反応処理剤と接触させることを特徴とするフッ化ハロゲンを含む排ガスの処理方法。

(2) 前記のフッ素成分の反応処理剤がアルカリ土類金属の炭酸塩と金属水酸化物とを含むことを特徴とする上記(1)記載のフッ化ハロゲンを含む排ガスの処理方法。

(3) 前記のハロゲン成分の反応処理剤がアルカリ金属の炭酸塩及び／または炭酸水素塩を含むことを特徴とする上記(1)記載のフッ化ハロゲンを含む排ガスの処理方法。

(4) 内筒と外筒の二重筒構造を持つ処理装置の内筒にフッ素成分の反応処理剤を充填し、外筒にハロゲン成分の反応処理剤を充填し、かつフッ化ハロゲンを含む排ガスを内筒に供給し、内筒から外筒の順に流通させた後、外筒から排出することを特徴とするフッ化ハロゲンを含む排ガスの処理方法。

【0013】(5) アルカリ土類金属の炭酸塩と金属水酸化物を含むことを特徴とする上記(1)記載のフッ化ハロゲンを含む排ガスの処理方法に用いるフッ素成分の反応処理剤。

(6) アルカリ土類金属の炭酸塩が炭酸カルシウム及び／または炭酸マグネシウムであり、金属水酸化物が水酸化カルシウム、水酸化ナトリウム、水酸化カリウム、水酸化アルミニウムから選ばれる1種または2種以上である上記(5)記載のフッ素成分の反応処理剤。

(7) アルカリ土類金属の炭酸塩と金属水酸化物の含有比率が重量比で1:1～99:1である上記(5)または(6)記載のフッ素成分の反応処理剤。

【0014】(8) アルカリ金属の炭酸塩及び／または炭酸水素塩を含むことを特徴とする上記(1)記載のフッ化ハロゲンを含む排ガスの処理方法に用いるハロゲン成分の反応処理剤。

(9) アルカリ金属の炭酸塩が炭酸ナトリウム及び／または炭酸カリウムであり、アルカリ金属の炭酸水素塩が

炭酸水素ナトリウム及び／または炭酸水素カリウムである上記(8)記載のハロゲン成分の反応処理剤。

(10) アルカリ金属の炭酸塩及び／または炭酸水素塩の含有率が60重量%以上である上記(8)または

(9) 記載のハロゲン成分の反応処理剤。

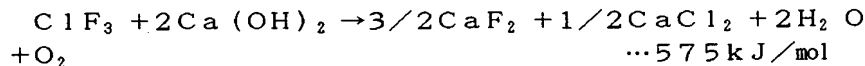
【0015】(11) 上記(5)～(7)のいずれかに記載のフッ素成分の反応処理剤と上記(8)～(10)のいずれかに記載のハロゲン成分の反応処理剤からなることを特徴とするフッ化ハロゲンを含む排ガスの処理剤。

(12) 二重筒構造を有し、内筒にフッ素成分の反応処理剤を収容し、外筒にハロゲン成分の反応処理剤を収容し、内筒に排ガスを導入する入口と、内筒から外筒への排ガスの経路と、外筒から処理後の排ガスを排出する出口とを有することを特徴とするフッ化ハロゲンを含む排ガスの処理装置。

(13) 内筒のフッ素成分処理剤と外筒のハロゲン成分処理剤との充填量比が、体積比で、1:0.5～1:3であることを特徴とする上記(12)記載のフッ化ハロゲンを含む排ガスの処理装置。

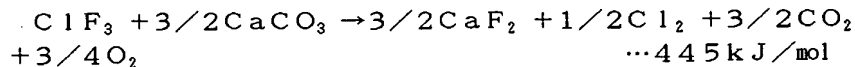
【0016】

【発明の実施の形態】本発明の排ガスの処理方法、処理



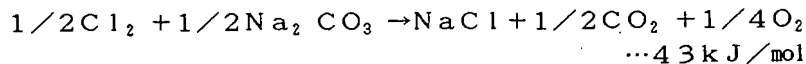
【0019】上記の水酸化カルシウムのような金属水酸化物による反応処理は、フッ化ハロゲンのフッ素成分とハロゲン成分を同時に処理できるという利点を有するものの、反応処理の際の発熱が大きいこと、例えば三フッ化塩素の場合その1モル当たり2モルの水が生成することによる処理剤の溶解、潮解による処理筒の閉塞等のトラブルが発生する危険があること、反応処理剤が乾燥した場合に処理能力が大きく低下する等の問題を有している。

【0020】一方、本発明に従えば、フッ化ハロゲンのフッ素成分の反応処理剤としてアルカリ土類金属の炭酸塩と金属水酸化物とを用いることができ、またフッ化ハ



すなわち、炭酸カルシウムを用いて三フッ化塩素のフッ素成分を反応処理した際の反応熱は、水酸化カルシウムを用いて三フッ化塩素のフッ素成分と塩素成分を同時に反応処理した場合に比べて、130 kJ/mol ほど小さいことが分かる。

【0022】ここで、アルカリ土類金属の炭酸塩とフッ化ハロゲンの反応により遊離するハロゲンは、従来から用いられている活性炭やゼオライト等の吸着剤によって吸着することもできる。しかし、吸着したハロゲンが処理筒のパージガスによって脱着する危険があること、活



剤及び処理装置の対象となるフッ化ハロゲンは ClF 、 ClF_3 、 ClF_5 の形で表されるフッ化塩素、 BrF 、 BrF_3 、 BrF_5 の形で表されるフッ化臭素、 IF_3 、 IF_5 、 IF_7 の形で表されるフッ化ヨウ素である。本発明は半導体、薄膜トランジスタ液晶表示素子製造等の分野において、薄膜形成装置のドライクリーニングに使用された、特に三フッ化塩素等のフッ化塩素類と三フッ化臭素等のフッ化臭素類を含む排ガスの処理に好適に使用される。

【0017】以下本発明について説明するが、ここではフッ化ハロゲンの代表例として三フッ化塩素を挙げ、フッ化ハロゲンを含む排ガスの処理方法、処理剤及び処理装置について説明する。

【0018】従来、三フッ化塩素等のフッ化ハロゲンのフッ素成分とハロゲン成分を同時に処理する反応処理剤として、ソーダライム(水酸化カルシウムと水酸化ナトリウムの混合物)、水酸化カルシウム等の固体アルカリが用いられている。固体アルカリとして水酸化カルシウムを用いて三フッ化塩素と反応させた場合、その反応と三フッ化塩素1モル当たりの反応熱は、以下のようになる。

ロゲンのハロゲン成分の反応処理剤としてアルカリ金属の炭酸塩及び／または炭酸水素塩を用いることができる。

【0021】アルカリ土類金属の炭酸塩を用いてフッ化ハロゲンを反応処理した場合、フッ化ハロゲンのフッ素成分のみを選択的に反応させて固定化することができ、しかも反応処理の際の発熱が少なく、水が生成しないという利点がある。三フッ化塩素のフッ素成分の反応処理剤として、例えば炭酸カルシウムを用いた場合、反応と三フッ化塩素1モル当たりの反応熱は、以下のようになる。

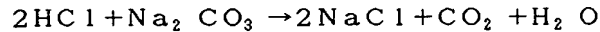
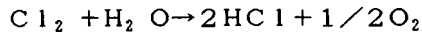
性炭を使用した場合にはフッ化ハロゲンと反応して燃焼、爆発する危険があること等の問題があり、活性炭やゼオライト等の吸着剤を用いる方法は好ましくない。

【0023】従って、遊離するハロゲンは本発明に従い、アルカリ金属の炭酸塩及び／または炭酸水素塩を用いてアルカリ金属のハロゲン化物として反応処理し、固定化することが好ましい。例えば、塩素成分の反応処理剤として炭酸ナトリウムを用いた場合の反応と三フッ化塩素1モルに相当する塩素当たりの反応熱は、以下のようになる。

すなわち、炭酸ナトリウムを用いて三フッ化塩素の塩素成分を反応処理した際の反応熱は、三フッ化塩素のフッ素成分の反応処理の際の反応熱に比べて非常に小さいことがわかる。

【0024】また、上記したアルカリ金属の炭酸塩及び／または炭酸水素塩によるフッ化ハロゲンのハロゲン成分の反応処理は、適量の水を添加することにより、ハロゲン成分との反応性を高めて、処理剤単位体積当たりの処理能力を向上させることができる。ただし、必要以上の水を添加すると、ハロゲン成分との反応の際に水が遊離して、反応処理剤が潮解して反応処理筒が閉塞する恐れがある。

【0025】アルカリ金属の炭酸塩及び／または炭酸水素塩によるフッ化ハロゲンのハロゲン成分の反応処理の水添加効果は、例えば、三フッ化塩素の塩素成分の処理に炭酸ナトリウムを用いた場合には以下に示す反応により示されるように、触媒的な効果がでると推定される。



【0026】ここで、水の添加方法としては、フッ化ハロゲンのハロゲン成分の反応処理剤の吸着水や結晶水として添加する方法が挙げられるが、これらの方法は使用中または保存中に添加した水分が蒸発して、フッ化ハロゲンのハロゲン成分の反応処理剤の処理能力が低下する恐れがある。そこで、予め、フッ化ハロゲンのフッ素成分の反応処理剤に好ましい水を生成する量に相当し、かつ反応処理の際の発熱を著しく高めない範囲で金属水酸化物を添加して、フッ化ハロゲンのフッ素成分と反応する際に生成する水を次段のハロゲン成分の反応処理の触媒として用いる方法が好ましい。尚、金属水酸化物をフッ化ハロゲンのハロゲン成分の反応処理剤に添加した場合よりもフッ素成分の反応処理剤に添加した方が、反応処理の際に発生する水を有効に利用できて、ハロゲン成分の反応処理剤の処理能力が向上する。

【0027】本発明のフッ化ハロゲンのフッ素成分の反応処理剤に用いられるアルカリ土類金属の炭酸塩として、例えば炭酸ベリリウム、炭酸マグネシウム、炭酸カルシウム、炭酸ストロンチウム、炭酸バリウム等が挙げられる。これらの中で、特に炭酸カルシウム、炭酸マグネシウムが好ましい。これらのアルカリ土類金属の炭酸塩は単独で用いてもよく、2種以上を任意の割合で混合して使用してもよい。

【0028】また本発明のフッ化ハロゲンのフッ素成分の反応処理剤に用いられる金属水酸化物は、フッ素成分との反応の際に水を発生するものならば特に制限はなく、例えば水酸化ナトリウム、水酸化カリウムのようなアルカリ金属の水酸化物、水酸化カルシウムのようなアルカリ土類金属の水酸化物、水酸化アルミニウムのような金属水酸化物がフッ素成分の反応処理剤の処理能力を低下させることがなく、好ましく使用できる。またこれ

らの水酸化物は単独で用いてもよく、2種以上を任意の割合で混合して使用してもよい。

【0029】本発明のフッ素成分の反応処理剤における、アルカリ土類金属の炭酸塩と金属水酸化物の含有比率は重量比で、1:1~99:1がよく、3:2~99:1が好ましく、4:1~19:1がさらに好ましい。

【0030】本発明のフッ化ハロゲンのハロゲン成分の反応処理剤に用いられるアルカリ金属の炭酸塩は、例えば炭酸リチウム、炭酸ナトリウム、炭酸カリウム、炭酸ルビジウム、炭酸セシウムが挙げられ、炭酸水素塩は、例えば炭酸水素ナトリウム、炭酸水素カリウム、炭酸水素ルビジウム、炭酸水素セシウム等が挙げられる。これらの中で、炭酸塩は炭酸ナトリウム、炭酸カリウムが好ましく、炭酸水素塩は炭酸水素ナトリウム、炭酸水素カリウムが好ましい。これらのアルカリ金属の炭酸塩及び／または炭酸水素塩は単独で用いてもよく、2種以上を任意の割合で混合して使用してもよい。また、本発明の排ガス処理剤を成型する際に、成型性を向上させる目的で、酸化アルミニウム、酸化珪素、酸化マグネシウム、硫酸カルシウム等のバインダー成分を当該処理剤の性能に影響を与えない範囲で添加してもよく、その場合、アルカリ金属の炭酸塩及び／または炭酸水素塩の含有率は好ましくは反応処理剤の60重量%以上、より好ましくは80重量%以上とするのがよい。

【0031】次に本発明のフッ化ハロゲンを含む排ガス処理剤は、粒径0.5~10mm程度、特に1~5mm程度の大きさで用いるのが好ましく、このような寸法にするために通常成型して使用する。処理剤の成型方法は、特に制限はないが、成型方法の例として、押し出し成型法、打錠成型法、あるいはこれらの方法等により成型したものを破砕する方法等を挙げることができる。

【0032】本発明のフッ化ハロゲンを含む排ガスを処理するフッ素成分の反応処理剤とハロゲン成分の反応処理剤との割合は、体積比で、1:0.5~1:3、より好ましくは1:1~1:2程度でよい。この体積比が1:0.5より小さいとフッ化ハロゲンをフッ素成分の反応処理剤が処理した後のハロゲン成分を十分に処理することができず、1:3より大きいとハロゲン成分の反応処理剤が過剰になる。

【0033】また、本発明のフッ化ハロゲンを含む排ガスの処理剤は、常温において十分な処理能力を有するので、特に加熱する必要はなく、常温付近(5~40℃)で使用してよい。処理対象ガス中のフッ化ハロゲンの濃度は、通常0.01~10体積%でよい。また、処理対象ガスの流速は、通常空筒基準線速度(LV)として0.1~5m/sがよい。

【0034】次に本発明のフッ化ハロゲンの処理装置について説明する。本発明によれば、図1に示す如く二重筒構造を有する処理筒にそれぞれ処理剤を充填すること

により、発熱の影響を抑えて、より安全にフッ化ハロゲンを含む排ガスを処理することができる。即ち、二重筒構造を有する処理筒1の内筒2に本発明のフッ化ハロゲンのフッ素成分の反応処理剤を充填し、外筒3にハロゲン成分の反応処理剤を充填すると、外筒に充填するハロゲン成分の反応処理剤は、ハロゲン成分を処理する際の発熱量が小さいので断熱材の役割も併せ持つ効果がある。図1の平面図及び断面図において、二重筒構造の処理筒1の内部にはステンレス製の網4によって内筒2及び外筒3の反応処理剤を収容する底を形成している。また、内筒2の上部に排ガス入口5、外筒3の上部に処理ガス出口6が設けられている。図中に排ガスの流れを矢印で示した。内筒のフッ素の反応処理剤と外筒のハロゲンの反応処理剤の充填比率は、体積比で、1:0.5~1:3、好ましくは1:1~1:2がよい。

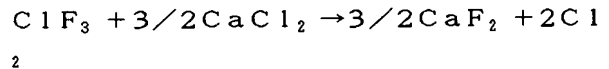
【0035】本発明のフッ化ハロゲンを含む排ガスの処理筒の大きさや縦横比率は、単位時間あたりに処理したいフッ化ハロゲンを含む排ガス量や設置するスペースに合わせて任意に選択することができ、また、本発明の排ガス処理剤は、排ガスを処理する際の発熱量が小さいので、断熱効果を有する二重筒構造を有する処理筒に充填して使用すると、特に冷却設備を設ける必要はない。

【0036】本発明の排ガス処理剤は、従来のソーダライム、水酸化カルシウム、水酸化カリウム、水酸化ナトリウム等の固体アルカリを排ガス処理剤として使用した場合と異なり、フッ化ハロゲンを含む排ガスを処理する際に生成する水分量が少ないので水が原因となる処理剤の溶解、潮解による処理筒の閉塞、除害能力の低下等のトラブルがない。

【0037】さらに、本発明に従い、フッ化ハロゲンのフッ素成分とハロゲン成分を、それぞれと選択的に反応する反応処理剤により処理することにより、フッ化ハロゲンのフッ素成分とハロゲン成分と同時に処理する従来技術に比べてトータルの処理剤単位体積当たりの処理能力を向上させることができる。

【0038】しかしながら、固体アルカリによりフッ化

ハロゲンのフッ素成分とハロゲン成分を同時に処理した場合には、三フッ化塩素を水酸化カルシウムを用いて処理する場合を例に説明すると、三フッ化塩素は、フッ素成分より塩素成分のほうが反応処理剤との反応性が低く、また以下に示すように、反応により生成した塩化カルシウムと三フッ化塩素によるハロゲン交換反応も起こるため、排ガス中の三フッ化塩素濃度が低い場合や処理剤が乾燥した場合等には、塩素成分の処理が不十分となり、処理能力が著しく低下する。



【0039】さらに、本発明のフッ化ハロゲンを含む排ガス処理剤及び処理方法は、上記の固体アルカリを用いてフッ素成分とハロゲン成分を同時に処理した場合に比べて、排ガス処理反応の際の発熱が小さく、安全かつ効率的にフッ化ハロゲンを含む排ガスの処理を行うことができる。

【0040】

【実施例】以下に実施例を用いてさらに詳しく説明するが、本発明はこれら実施例に限定されるものではない。
(実施例1~3) 図2に示す内径22mm長さ1200mmである円筒形の処理筒11に熱電対式温度センサー12, 13, 14を3箇所(処理筒入口部より300mm、600mm、900mm)に取付け、表1に示す組成で粒径が1~3mmであるフッ素成分の反応処理剤150ccを入口部に、表1に示す組成で粒径が1~3mmである塩素成分の反応処理剤250ccを出口部に充填した。処理筒入口より、三フッ化塩素を窒素で7.5体積%の濃度に希釈したガスを空筒基準線速度3.0m/分で、室温(25℃)、大気圧下で流通させ、処理筒出口の塩素濃度が1ppmを越えるまでの三フッ化塩素の処理量と反応処理の際の最大発熱温度を求めた。その結果、表2に示すように良好な結果を示した。

【0041】

【表1】

表1

	実施例1, 4, 7, 10		実施例2, 5, 8		実施例3, 6, 9	
	組成(重量%)		組成(重量%)		組成(重量%)	
フッ素成分の 反応処理剤	炭酸カルシウム	95	炭酸カルシウム	90	炭酸カルシウム	80
	水酸化カルシウム	5	水酸化カルシウム	10	水酸化カルシウム	20
塩素成分の 反応処理剤	炭酸ナトリウム	90	炭酸ナトリウム	90	炭酸ナトリウム	90
	酸化アルミニウム	10	酸化アルミニウム	10	酸化アルミニウム	10

【0042】

【表2】

表2

	実施例1	実施例2	実施例3
三フッ化塩素処理量	101g	90g	85g
最高到達温度	300℃	310℃	330℃

【0043】(実施例4～6) 処理筒に流す三フッ化塩素を窒素で希釈したガスの空筒基準線速度を1.4 m/分とした以外は実施例1～3と同様にして実施例4～6を実施した。その結果、表3に示すように良好な結果を示した。

【0044】

【表3】

表 3

	実施例 4	実施例 5	実施例 6
三フッ化塩素処理量	97 g	84 g	78 g
最高到達温度	160℃	180℃	200℃

【0045】(実施例7～9) 処理筒に流す三フッ化塩素を窒素で希釈したガスの三フッ化塩素濃度を0.7体積%、空筒基準線速度を1.6 m/分とした以外は実施例1～3と同様にして実施例7～9を実施した。その結果、表4に示すように良好な結果を示した。

【0046】

【表4】

表 4

	実施例 7	実施例 8	実施例 9
三フッ化塩素処理量	76 g	73 g	69 g
最高到達温度	100℃	105℃	120℃

【0047】(実施例10) 図3に示す外筒表面と内筒に熱電対式温度センサー8を取り付けたステンレス製処理筒(高さ800mm、ステンレス網までの深さ780mm)の内筒(内径280mm)と外筒(内径460mm)に、それぞれ表1に示す組成で粒径が3～5mmであるフッ素成分の反応処理剤40Lと塩素成分の反応処理剤70Lを充填した。処理筒入口より、三フッ化塩素を窒素で7.5体積%の濃度に希釈したガスを空筒基準線速度1.4 m/分で、室温(25℃)、大気圧下で流通させ、処理筒出口のフッ素または塩素濃度が1ppmを越えるまでの三フッ化塩素の処理量と反応処理の際の最高到達温度を求めた。三フッ化塩素の処理量は、25kgであった。また、内筒の最高到達温度は250℃、外筒表面の最高到達温度は50℃であり、二重筒構造を有する処理筒の効果が確認された。

【0048】(比較例1) 図2に示す熱電対式温度センサーを取り付けた内径22mm長さ1200mmである円筒形の処理筒にソーダライムを400cc充填して、処理筒入口より、三フッ化塩素を窒素で7.5体積%の濃度に希釈したガスを空筒基準線速度3.0 m/分で、室温(25℃)、大気圧下で流通させ、処理筒出口のフッ素または塩素濃度が1ppmを越えるまでの三フッ化塩素の処理量と反応処理の際の最大発熱温度を求めた。しかしながら、途中で処理筒入口の圧力が上昇し、処理筒が閉

塞した。処理筒閉塞までの三フッ化塩素の処理量は、60gであった。また、処理筒閉塞までの到達最大温度は、400℃以上であった。

【0049】(実施例11) 図2に示す熱電対式温度センサー12, 13, 14を3ヶ所(処理筒入口部より300mm、600mm、900mm)取り付けた内径22mm長さ1200mmである円筒形の処理筒に表1に示す実施例1と同じ組成で粒径も同じ1～3mmであるフッ素成分の反応処理剤だけを400cc充填してフッ素成分の反応処理剤の反応を調べた。処理筒入口より、三フッ化塩素を窒素で7.5体積%の濃度に希釈したガスを空筒基準線速度1.4 m/分で、室温(25℃)、大気圧下で流通させ、処理筒出口ガス中の塩化物イオン及びフッ化物イオンの濃度をイオンクロマトグラフにより測定し処理前のガスに含まれるフッ素成分と塩素成分に対する比率(%)を図4に示した。図4に見られるように、出口ガス中に最初からある時点まではフッ素成分が全く含まれておらず、ある時点からフッ素成分が急に含まれるようになっていることから、フッ素成分の反応処理剤で三フッ化塩素のフッ素成分のみが選択的に処理されていることが確認された。処理終了後のフッ素成分の反応処理剤を分析したところ、主成分はフッ化カルシウムであった。処理筒出口ガス中のフッ化物イオン濃度が1ppmを越えるまでの三フッ化塩素の処理量は260gであった。図5は3つの温度センサー12, 13, 14の温度を示すが、最高到達温度は150℃であった。処理筒入口の圧力は図6に見られるように0.01～0.02kg/cm²で一定であった。

【0050】(比較例2) フッ素成分の反応処理剤の代わりに市販のソーダライム400ccを処理筒に充填した以外は、実施例11と同様にして、処理筒出口ガス中の塩化物イオン及びフッ化物イオンの濃度を測定し、各温度センサーの最高到達温度、処理筒入口の圧力を測定し処理前のガスに含まれるフッ素成分と塩素成分に対する比率(%)を図7に示した。図7に見られるように、最初からある時点まで三フッ化塩素の塩素成分とフッ素成分が同時に処理されるが、処理筒出口ガスにフッ化物イオンよりも先に塩化物イオンが検出された。処理筒出口ガス中の塩化物イオン濃度が1ppmを越えるまでの三フッ化塩素の処理量は60gであり、フッ化物イオン濃度が1ppmを越えるまでの三フッ化塩素の処理量は110gであった。図8の各センサー温度に見られるように最高到達温度は200℃であった。処理筒入口の圧力は図9に見られるように反応処理の進行と共に0.02kg/cm²でまで上昇する傾向が確認された。

【0051】

【発明の効果】本発明のフッ化ハロゲンを含む排ガスの処理方法、処理剤及び処理装置により、フッ化ハロゲンを含む排ガスを効率よく、かつ発熱による温度上昇や水の生成による処理筒閉塞等の危険がなく処理できる。半

導体製造や薄膜トランジスタ液晶素子製造等の分野において、薄膜形成装置の乾式クリーニングに使用される、特にフッ化ハロゲンを含む排ガスの処理やフッ化ハロゲンガスボンベ漏洩時の緊急除害等工業的に極めて有用である。

【図面の簡単な説明】

【図1】本発明による二重筒構造の処理装置の平面図及び縦断面図。

【図2】実施例の処理筒。

【図3】実施例の二重筒構造の処理装置。

【図4】実施例1 1の出口ガス分析値を示すグラフ。

【図5】実施例1 1の処理筒内温度を示すグラフ。

【図6】実施例1 1の入口圧力を示すグラフ。

【図7】比較例2の出口ガス分析値を示すグラフ。

【図8】比較例2の処理筒内温度を示すグラフ。

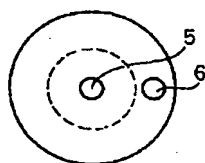
【図9】比較例2の入口圧力を示すグラフ。

【符号の説明】

- 1…処理筒
- 2…内筒
- 3…外筒
- 4…ステンレス網
- 5…排ガス入口
- 6…処理ガス出口
- 8…熱電対式温度センサー
- 1 1…処理筒
- 1 2, 1 3, 1 4…熱電対式温度センサー

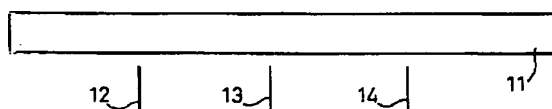
【図1】

図 1



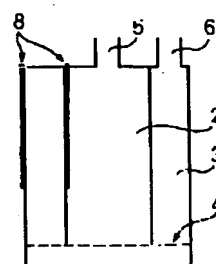
【図2】

図 2



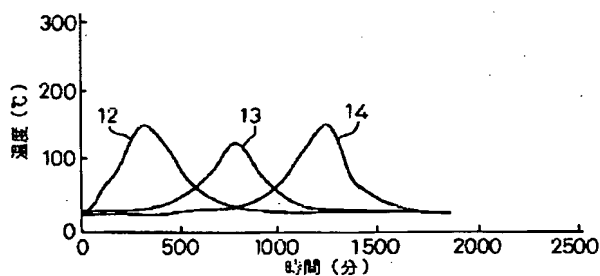
【図3】

図 3



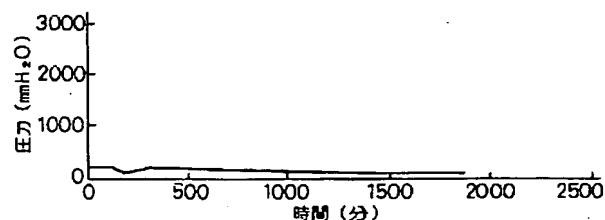
【図5】

図 5



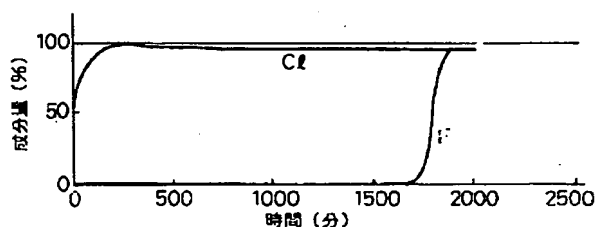
【図6】

図 6

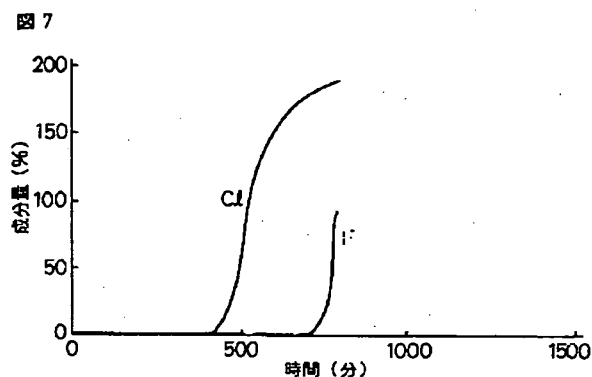


【図4】

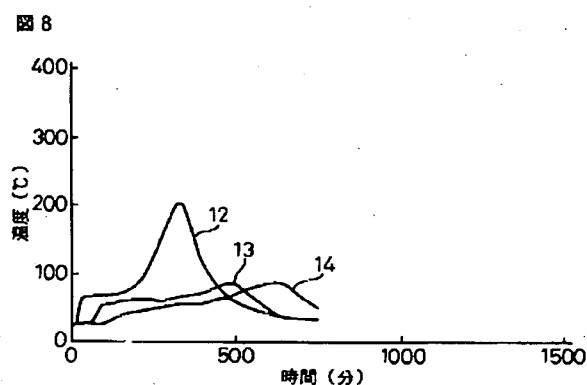
図 4



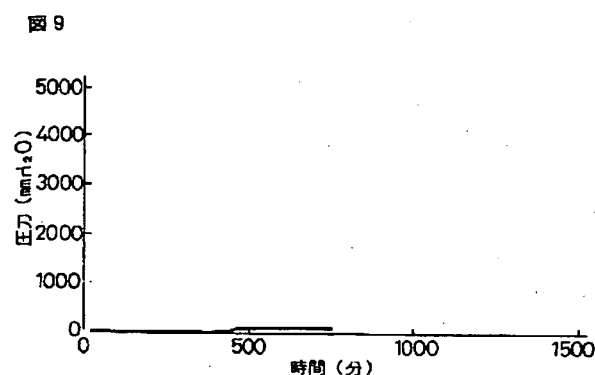
【図7】



【図8】



【図9】



フロントページの続き

(72)発明者 星野 恭之
神奈川県川崎市川崎区扇町5-1 昭和電
工株式会社川崎工場内
(72)発明者 酒井 雄二
神奈川県川崎市川崎区扇町5-1 昭和電
工株式会社川崎工場内

(72)発明者 アンドレイ・クズネツォフ
ロシア連邦共和国, 197198, サントペテ
ルブルグ市ドブロールボフ通り 14
Fターム(参考) 4D002 AA17 AA22 AC10 BA03 BA15
CA07 DA01 DA02 DA04 DA05
DA06 DA08 DA12 DA16 EA02
GA01 GA02 GB01 GB02 GB03
GB08 GB12 HA03
5F004 AA15 AA16 BC08 DA00